

04/2883, 192  
Nobuta Kurai...  
April 1, 1999  
日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

CPD12431 1S/mi

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 3月26日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第083598号

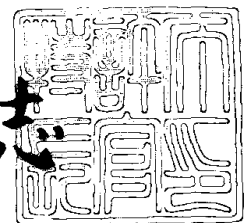
出願人  
Applicant(s):

キヤノン株式会社

1999年 4月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3025715

【書類名】 特許願

【整理番号】 3943006

【提出日】 平成11年 3月26日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明の名称】 インク、インクセット、インクカートリッジ、記録ユニット、画像記録方法及び画像記録装置

【請求項の数】 30

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

【氏名】 倉林 豊

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【電話番号】 03-3758-2111

【代理人】

【識別番号】 100069877

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

【弁理士】

【氏名又は名称】 丸島 儀一

【電話番号】 03-3758-2111

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第 88691号

【出願日】 平成10年 4月 1日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第 88690号

【出願日】 平成10年 4月 1日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011224

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703271

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インク、インクセット、インクカートリッジ、記録ユニット、  
画像記録方法及び画像記録装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 着色剤を内包する樹脂と顔料とを含有することを特徴とする  
インク。

【請求項 2】 該顔料がカーボンブラックである請求項 1 記載のインク。

【請求項 3】 該カーボンブラックがその表面に少なくとも 1 つの親水性基  
が直接もしくは他の原子団を介して結合している自己分散型カーボンブラックで  
ある請求項 2 記載のインク。

【請求項 4】 該親水性基がアニオン性である請求項 3 記載のインク。

【請求項 5】 該顔料の分散剤を更に含む請求項 1～4 のいずれかに記載の  
インク。

【請求項 6】 該分散剤が表面にアニオン性の親水性基を有する請求項 5 記  
載のインク。

【請求項 7】 該着色剤を内包する樹脂が、表面にアニオン性の親水基を有  
する請求項 1～6 の何れかに記載のインク。

【請求項 8】 該着色剤が水不溶性染料である請求項 1 記載のインク。

【請求項 9】 該着色剤が顔料である請求項 1 記載のインク。

【請求項 10】 該顔料と該着色剤とが実質的に同じ色である請求項 1～9  
の何れかに記載のインク。

【請求項 11】 該着色剤を内包する樹脂が、該樹脂のマイクロカプセル内  
に該着色剤が閉じ込められている構成を有する請求項 1～10 のいずれかに記載  
のインク。

【請求項 12】 カチオン性基を有する顔料もしくは顔料とカチオン性基を  
有する顔料分散剤、及び着色剤を内包する樹脂を含有することを特徴とするイン  
ク。

【請求項 13】 該顔料がカーボンブラックである請求項 12 記載のインク

【請求項 14】 該顔料が表面に少なくとも 1 つのカチオン性親水基が直接もしくは他の原子団を介して結合している自己分散型カーボンプラックである請求項 12 記載のインク。

【請求項 15】 該着色剤が水不溶性染料または顔料である請求項 12 に記載のインク。

【請求項 16】 該着色剤を内包する樹脂が表面にカチオン性親水基を有する請求項 12～15 の何れかに記載のインク。

【請求項 17】 該カチオン性基を有する顔料と該着色剤とが実質的に同じ色である請求項 12～16 の何れかに記載のインク。

【請求項 18】 該着色剤を内包する樹脂が、該樹脂からなるマイクロカプセル内に該着色剤が閉じ込められている構成を有する請求項 11～17 のいずれかに記載のインク。

【請求項 19】 請求項 1～18 の何れかに記載のインクを収納したインク収納部を有することを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項 20】 請求項 1～18 の何れかに記載のインクを収納したインク収納部と記録ヘッド、及び該インク収納部から該記録ヘッドにインクを供給する手段を備えていることを特徴とする記録ユニット。

【請求項 21】 少なくとも第 1 のインクと第 2 のインクを組合わせたインクセットであって、少なくとも第 1 のインクはクレーム 1～18 のいずれかのインクであって、また該第 1 のインク及び第 2 のインクは各々イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、グリーン及びブルーから選ばれる色を有するインクであることを特徴とするインクセット。

【請求項 22】 第 1 のインク及び第 2 のインクを少なくとも組合わせたインクセットであって、少なくとも第 1 のインクはクレーム 12～18 のいずれかのインクであって、また該第 1 のインク及び第 2 のインクは各々イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、グリーン及びブルーから選ばれる色のインクであることを特徴とするインクセット。

【請求項 23】 該第 2 のインクがアニオン性化合物を含む請求項 22 記載のインクセット。

【請求項 2 4】 該アニオン性化合物がアニオン性基を有する染料である請求項 2 3 記載のインクセット。

【請求項 2 5】 請求項 1 ～ 1 8 の何れかに記載のインクを記録媒体上に付与する工程を有することを特徴とする画像記録方法。

【請求項 2 6】 少なくとも 2 色のインクをインクジェット記録法を用いて記録媒体上に付与して多色画像を形成する画像記録方法において、第 1 のインクが請求項 1 2 ～ 1 8 のいずれかに記載のインクであり、第 2 のインクがアニオン性基を含有する化合物を含むことを特徴とする画像記録方法。

【請求項 2 7】 前記第 1 のインクがブラックインクである請求項 2 6 記載の画像記録方法。

【請求項 2 8】 該アニオン性基を有する化合物がアニオン性基を有する染料である請求項 2 6 記載の画像記録方法。

【請求項 2 9】 請求項 1 ～ 1 8 の何れかに記載のインクを収納したインク収納部と記録ヘッド、及び該インク収納部から該記録ヘッドにインクを供給する手段を備えている記録ユニット、及び該記録ユニットを作動せしめて記録ヘッドからインクを吐出させる手段を具備していることを特徴とする画像記録装置。

【請求項 3 0】 第 1 のインク及び第 2 のインクを各々収納したインク収納部、記録ヘッド、及び該インク収納部から該記録ヘッドの各々のインクを供給する手段を備えている記録ユニット、及び該記録ユニットを作動せしめて該記録ヘッドから各々のインクを吐出させる手段を具備し、該第 1 のインクは請求項 1 2 ～ 1 8 のいずれかに記載のインクであり、該第 2 のインクはアニオン性のインクであることを特徴とする画像記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はインクジェット記録に適した、信頼性に優れ、普通紙に対しても高い画像濃度を与える事が可能であり、耐水性、耐ラインマーカ特性に優れるインク、それを用いたインクセット、インクカートリッジ、記録ユニット、画像記録装置及び画像記録方法に関する。また本発明は、インクジェット記録に適した、

信頼性に優れ、普通紙に対しても高い画像濃度を与える事が可能であり、耐水性、耐ラインマーカー特性に優れ、更に他の色のインクと共に多色のインクジェット記録画像を形成したときに、記録媒体上で異なる色の画像の境界領域におけるブリーディングを極めて有効に抑えることのできるインク、インクセット、インクカートリッジ、記録ユニット、画像記録装置及び画像記録方法に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

インクジェット記録方法はインクを吐出させ、紙等の記録媒体にそのインクを付着させて記録を行うものである。例えば特公昭61-59911号公報、特公昭61-59912号公報および特公昭61-59914号公報等の開示されたインクジェット記録方式、即ち吐出エネルギー供給手段として電気熱変換体を用い、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることによりインクを吐出させる方式のインクジェット記録方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化を容易に実現する事ができ、高解像度及び高品位の画像を高速で記録する事ができ、現在実用化されているインクジェット記録方法の主力の一つとなっている。

#### 【0003】

ところでこのようなインクジェット記録方法に用いられるインク中の色材としては、例えば水溶性染料が使用されているが、かかるインクによる記録画像は、より一層の耐水性、そして普通紙上での耐マーカー性の向上が求められている。また普通紙上に多色印刷を行なう場合、異なるインクによる画像の境界部におけるインク同士の混合による所謂カラーブリードのより一層の低減も求められている。

#### 【0004】

そしてこのような課題、特に記録画像の濃度や耐水性を改良する手段が現在までに多数提案されており、そのひとつに色材に顔料を使用し、水中に分散させてインクとする技術がある。例えば色材としてカーボンプラックを用いたインクは、高い画像濃度と優れた耐水性を備えた記録画像を与えることができる。しかしこの様な記録画像は特に普通紙上での耐擦過性や耐マーカー性において未だ改善

の余地が残されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記したような課題に対してインク中に樹脂を添加して画像の定着性を向上させる技術が知られている。例えば特開平 3 - 1 7 2 3 6 2 号にはインク中に固着剤として樹脂粒子が分散しているカチオン性エマルジョンを含有させて、染料や顔料を色材として含むインクの記録媒体上での定着性を向上させる技術が開示されている。また特開平 0 8 - 2 3 9 6 1 0 号公報には、顔料、着色樹脂及び保湿剤を必須成分とするインクジェット用水性顔料組成物が開示され、それによって発色性に優れ、また耐水性にも優れた印字を得られることが開示されている。

【0006】

ここで本発明者の検討によれば、インクジェット記録用インクに含有させることのできる顔料や樹脂の量は、インクの吐出安定性を考慮した場合自ずからその上限が決ってしまう為、顔料を含むインク中の、記録画像の画像濃度を左右する顔料の量と記録画像の定着性を左右する樹脂の量とは、画像濃度と画像定着性の兼ね合いで適当に選択せざるを得ず、これまで提案されてきた顔料系インクは、未だ色材として顔料を用いたことのメリットを十分に活かしているとは言えない状況にあるとの結論を得た。

【0007】

具体的には例えば、上記した特開平 0 8 - 2 3 9 6 1 0 号公報に記載の着色樹脂は、明細書の記載によれば、染料によって染着された樹脂の分散体であると説明されており、またその実施例にその製法として先ず樹脂の乳化重合体に染料を添加し 8 0 ℃ 程度にまで加温した後冷却することによって製造されている。しかし当該特許の第 4 頁左欄第 3 8 ~ 4 1 行目には「染料が十分に樹脂に取り込まれるようにするためには、前記樹脂 1 0 0 部に対して（染料が） 1 0 部以下、なかんずく 8 部以下であることが好ましい」と記載され、公報の製造例 8 ~ 1 3 の染着樹脂の製造方法においては乳化重合体中の樹脂固形分量に対する染料の混合割合をいずれも約 1 0 : 1 ~ 1 2 : 1 （樹脂：染料）程度としている。しかし本発明者の検討によれば、特開平 0 8 - 2 3 9 6 1 0 号に開示されているような染着



樹脂を用いる場合、当該公報に記載されている程度の樹脂に対する染料の割合では、顔料インクの記録媒体への定着性向上を目的として樹脂をインクに添加することに伴う、インク中に含有させることのできる色材の量の低下がもたらす画像濃度の低下を補うには充分とは言えない場合があるとの結論を得た。さらに言えば、十分な画像濃度を得られる程度に着色樹脂を添加しようとした場合、インクジェットインクをインクジェット記録方式で正確に吐出させることのできる範囲を逸脱するような量の着色樹脂を添加する必要があると推測されるのである。このように本発明者は従来の技術の検討から、顔料系インクにおいて画像濃度と画像定着性に関して、より一層の改善を図る為にこれまでとは全く異なる新たな技術開発が必要であるとの結論に至ったものである。

【0008】

そこで本発明者は検討を重ねた結果、色材に顔料を用いたことのメリットを活かしつつ、顔料を含むインクの課題を解決し得る技術を見出し本発明を為すに至った。また同様に本発明者の検討の結果として色材に顔料を用いたことのメリットを活かしつつ、顔料系インクの課題を解決することができ、また多色印刷に用いた場合にはブリーディングを極めて有効に防止することのできる技術を見出し本発明に至った。

【0009】

そこで本発明の目的は、高い画像濃度と優れた耐擦過性、耐水性、耐マーカ性を備えた画像を与え、かつインクジェット記録に用いたときの記録ヘッドからの吐出安定性にも優れたインクを提供する点にある。

【0010】

本発明の他の目的は、高い画像濃度と優れた耐擦過性、耐水性、耐マーカ性を備えた画像を与え、インクジェット記録に用いたときの記録ヘッドからの吐出安定性にも優れ、更に多色印刷を行なったときのブリーディングを極めて有効に低減させることのできるインクを提供する点にある。

【0011】

また本発明は、高い画像濃度と優れた耐擦過性、耐水性、耐マーカ性を備えた画像を形成することのできる画像記録方法を提供することを他の目的とする。

【0 0 1 2】

また本発明は、高い画像濃度と優れた耐水性、耐擦過性、耐マーカ性を備え、且つ記録媒体上におけるブリーディングを極めて有効に低減した多色画像記録方法を提供することを他の目的とする。

【0 0 1 3】

また本発明は、高い画像濃度と優れた耐擦過性、耐水性、耐マーカ性を備えた画像の安定した形成に用いられる画像記録装置、該画像記録装置に用いることのできるインクセット、インクカートリッジ及び記録ユニットを提供することを更に他の目的とする。

【0 0 1 4】

更に本発明は、高い画像濃度と優れた耐擦過性、耐水性、耐マーカ性を備え、且つブリーディングの極めて少ない多色画像の安定した形成に用いられる画像記録装置、該画像記録装置に用いることのできるインクセット、インクカートリッジ及び記録ユニットを提供することを更に他の目的とする。

【0 0 1 5】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかるインクは着色剤を内包する樹脂と顔料とを含有することを特徴とするものである。

【0 0 1 6】

そしてかかるインクは、高い画像濃度と優れた耐水性を有し、かつ耐ラインマーカー性及び耐擦過性にも優れた、高品質なインクジェット記録画像を与え、またインクジェット記録時の信頼性（吐出耐久性、吐出安定性、耐目詰まり性等）にも優れているものである。

【0 0 1 7】

また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかるインクカートリッジは、例えば着色剤を内包する樹脂と顔料とを含有するインクを収納したインク収納部を有することを特徴とする。

【0 0 1 8】

また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかる記録ユ

ニットは、例えば着色剤を内包する樹脂と顔料とを含有するインクを収納したインク収納部、記録ヘッド、及び該インク収納部から該記録ヘッドにインクを供給する手段を備えていることを特徴とする。

【0019】

また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかるインクセットは、着色剤を内包する樹脂と顔料を含む第1のインクおよび第2のインクを組合わせたインクセットであって、該第1のインク及び第2のインクは各々イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、グリーン及びブルーから選ばれる色を有するインクであることを特徴とする。

【0020】

また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかる画像記録方法は、例えば着色剤を内包する樹脂と顔料とを含有するインクを記録媒体上に付与する工程を有することを特徴とする。

【0021】

また上記の目的を達成することのできる画像記録装置は、例えば着色剤を内包する樹脂と顔料とを含有するインクを収納したインク収納部と記録ヘッド、及び該インク収納部から該記録ヘッドにインクを供給する手段を備えている記録ユニット、及び該記録ユニットを作動せしめて記録ヘッドからインクを吐出させる手段を具備していることを特徴とする。

【0022】

そしてこのような態様を採用することによって、高い画像濃度と優れた耐水性を有し、かつ耐ラインマーカ性及び耐擦過性にも優れた、高品質なインクジェット記録画像を得られるという効果を奏するものである。

【0023】

上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかるインクは、カチオン性基を有する顔料もしくは顔料とカチオン性基を有する顔料分散剤、及び着色剤を内包する樹脂を含有することを特徴とする。そしてかかるインクは、高い画像濃度と優れた耐水性を有し、かつ耐ラインマーカ性及び耐擦過性にも優れた、高品質なインクジェット記録画像を与えるものである。

## 【0024】

また該顔料が表面に少なくとも1つのカチオン性親水基が直接もしくは他の原子団を介して結合している自己分散型カーボンプラックを用いた場合、インク中に顔料分散剤等の添加量を減少させ、或いは添加する必要がなく、その結果として上記した効果に加えてインクジェット記録時の信頼性（吐出耐久性、吐出安定性、耐目詰まり性等）もより向上させることができるものである。

## 【0025】

また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかるインクカートリッジは、例えばカチオン性基を有する顔料もしくは顔料とカチオン性基を有する顔料分散剤、及び着色剤を内包する樹脂を含有するインクを収納したインク収納部を有することを特徴とする。

## 【0026】

また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかる記録ユニットは、例えばカチオン性基を有する顔料もしくは顔料とカチオン性基を有する顔料分散剤、及び着色剤を内包する樹脂を含有するインクを収納したインク収納部、記録ヘッド、及び該インク収納部から該記録ヘッドにインクを供給する手段を有することを特徴とする。

## 【0027】

また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかるインクセットは、第1のインク及び第2のインクを少なくとも組合わせたインクセットであって、少なくとも第1のインクはカチオン性基を有する顔料もしくは顔料とカチオン性基を有する顔料分散剤、及び着色剤を内包する樹脂を含み、また該第1のインク及び第2のインクは各々イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、グリーン及びブルーから選ばれる色のインクであることを特徴とする。

## 【0028】

また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかる画像記録方法は、例えばカチオン性基を有する顔料もしくは顔料とカチオン性基を有する顔料分散剤、及び着色剤を内包する樹脂を含むインクを記録媒体上に付着させる工程を有することを特徴とする。

## 【0029】

そしてこのような画像記録方法によれば、高い画像濃度と優れた耐水性を有し、かつ耐ラインマーカ性及び耐擦過性にも優れた、高品質なインクジェット記録画像を得られるという効果を奏するものである。

## 【0030】

また上記の目的を達成することのできる本発明の他の実施態様にかかる画像記録方法は、少なくとも2色のインクをインクジェット記録法を用いて記録媒体上に付与して多色画像を形成する画像記録方法において、第1のインクが、カチオン性基を有する顔料もしくは顔料とカチオン性基を有する顔料分散剤、及び着色剤を内包する樹脂を含有し、第2のインクがアニオン性基を含有する化合物を含むことを特徴とする。

## 【0031】

そしてこのような画像記録方法によれば、高い画像濃度と優れた耐水性を有し、かつ耐ラインマーカ性及び耐擦過性にも優れた、高品質なインクジェット記録画像を得られ、更にはブリーディングが低減された高品質の多色のインクジェット記録画像を形成することができる。

## 【0032】

また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかる画像記録装置は、例えばカチオン性基を有する顔料もしくは顔料とカチオン性基を有する顔料分散剤、及び着色剤を内包する樹脂を含有するインクを収納したインク収納部、記録ヘッド、及び該インク収納部から該記録ヘッドにインクを供給する手段を備えている記録ユニット、及び該記録ユニットを作動せしめて記録ヘッドからインクを吐出させる手段を具備していることを特徴とする。

## 【0033】

また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかる画像記録装置は、第1のインク及び第2のインクを各々収納したインク収納部、記録ヘッド、及び該インク収納部から該記録ヘッドの各々のインクを供給する手段を備えている記録ユニット、及び該記録ユニットを作動せしめて該記録ヘッドから各々のインクを吐出させる手段を具備し、該第1のインクはカチオン性基を有する顔

料もしくは顔料とカチオン性基を有する顔料分散剤、及び着色剤を内包する樹脂を含有し、また該第2のインクはアニオン性のインクであることを特徴とする。そしてこのような画像記録装置によれば、高い画像濃度と優れた耐水性を有し、かつ耐ラインマーカ―性及び耐擦過性にも優れた、高品質なインクジェット記録画像を得られ、更にはブリーディングが低減された高品質の多色のインクジェット記録画像を形成することができる。

【0034】

【発明の実施の形態】

本発明の第1の実施態様にかかるインクは、着色剤を内包する樹脂と顔料とを含有している。以下に各々の構成要件を下記の順で説明する。

- (1) 着色剤を内包する樹脂
- (2) 顔料
- (3) 水性媒体、他の添加剤等
- (4) 記録装置、記録方法等

【0035】

- (1) 着色剤を内包する樹脂

着色剤を内包する樹脂について説明する。

【0036】

着色剤を内包する樹脂としては、例えば着色剤を該樹脂のマイクロカプセルに閉じ込めた樹脂、及び油性溶剤に溶解或いは分散した染料や顔料等を水性媒体中に分散した樹脂エマルジョンが挙げられるが、特に着色剤を閉じ込めてなるマイクロカプセル化樹脂が好ましい。

【0037】

即ち例えば油性染料、顔料等の疎水性着色剤を着色剤として用いた場合、マイクロカプセル化によって該着色剤と樹脂の疎水性部分とが相互作用を及ぼし易い為、樹脂の疎水性部分は水系内に配向し難くなる傾向が出てくると推定される。その結果、この着色剤内包樹脂を含むインクジェット用インクをインクジェットプリンタから吐出させたときにインクジェットヘッドの撥水処理されたノズル形成面への当該樹脂の付着、堆積が抑えられ、インクの長期間に亘る吐出安定性の

より一層の向上に寄与するものと予測される。

【0038】

着色剤をマイクロカプセル化した樹脂とは、上記着色剤を油性の溶媒に溶解又は分散させ、これを水中で乳化分散し、更に従来知られている適当な方法でマイクロカプセル化を行って得られる樹脂分散体のことである。

【0039】

着色剤としては、例えば顔料、油溶性染料等の水に不溶の着色剤が好適に使用される。即ち、水不溶性の着色剤は、着色剤をマイクロカプセル化した樹脂を製造し易いものである。具体的には例えば黒色（Bk）用顔料としては、カーボンブラック等が使用できる。ここでカーボンブラックは、例えばファーンズ法、チャンネル法で製造されたカーボンブラックであって、一次粒子径が、15から40nm、BET法による比表面積が $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が $40 \sim 150 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、揮発分が0.5～10%、pH値が2～9等の特性を有するものが好ましく用いられる。このような特性を有する市販品としては、例えば、No. 2300, No. 900, MCF88, No. 33, No. 40, No. 45, No. 52, MA7, MA8, No. 2200B（以上三菱化学製）、RAVEN1255（以上コロンビア製）、REGAL400R, REGAL330R, REGAL660R, MOGUL L（以上キャボット製）、Color Black FW-1, Color Black FW18, Color Black S170, Color Black S150, Prntex 35, Prntex U（以上デグッサ製）等が挙げられる。

【0040】

又、油溶性染料としては、下記の如き染料が好ましく使用される。

C. I. ソルベントイエロー 1, 2, 3, 13, 19, 22, 29, 36, 37, 38, 39, 40, 43, 44, 45, 47, 62, 63, 71, 76, 81, 85, 86等。

C. I. ソルベントレッド 8, 27, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 58, 60, 65, 69, 81, 86, 89, 91, 92, 97, 99, 100, 109, 118, 119, 122等。

C. I. ソルベントブルー 14, 24, 26, 34, 37, 38, 39, 42, 43, 45, 48, 52, 53, 55, 59, 67 等。

C. I. ソルベントブラック 3, 5, 7, 8, 14, 17, 19, 20, 22, 24, 26, 27, 28, 29, 43, 45 等。

【0041】

また従来公知の各種水溶性染料であってもそのカOUNTERイオン（通常はナトリウム、カリウム、アンモニウムイオン）を有機アミン等で交換したものを使用することができる。

【0042】

上記した種々の着色剤は、例えば後述する顔料の色調を整え、或いは補う為に顔料と同様の色調を有するものを選択することが好ましい。それによって記録画像の濃度をより一層向上させることができる。例えば後に述べる様に顔料にカーボンブラックを用いる場合には、着色剤にもカーボンブラックを用いることが好ましい。また樹脂に内包させる着色剤として2種以上の色材を利用してもよい。

【0043】

この場合、各々の色材が別個に樹脂に内包された着色剤としてもよく、或いは各々の色材が共通の樹脂に内包された着色剤としてもよい。

【0044】

次に上記着色剤を内包する樹脂として着色剤をマイクロカプセル化した樹脂の作成方法について述べる。

【0045】

まず上記着色剤を油性溶媒に溶解又は分散させ、ついでその油性溶媒を水に乳化分散させる。上記着色剤を溶解又は分散させた油性溶媒を水中に乳化分散させる方法としては、超音波による分散方法や各種分散機、攪拌機を用いる方法が挙げられる。この際必要に応じて各種乳化剤や分散剤、更には保護コロイド等の乳化又は分散助剤を用いることもできる。これらの乳化剤又は分散助剤としては、PVA、PVP、アラビアゴム等の高分子物質の他、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等を使用することができる。上記乳化体のマイクロカプセル化方法としては、水不溶性の有機溶媒（油性溶剤）に着色剤と樹脂を溶解せしめ



た後、水系へ転相することによる転相乳化させる方法、有機相及び水相との界面で重合反応を起させてマイクロカプセル化せしめる界面重合法、有機相のみに壁を形成する素材を溶解又は存在せしめてマイクロカプセルを形成せしめる、いわゆる *In-Situ* 重合法、ポリマーの水溶液の pH、温度、濃度等を変化させることによりポリマーの濃厚相を相分離させ、マイクロカプセルを形成せしめるコアセルベーション法等が挙げられる。マイクロカプセルを形成した後に油性溶剤を除去する工程が追加される。上記の様に得られる着色剤を内包する樹脂の平均粒子径としては  $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲にあることが好ましい。

## 【0046】

本態様において樹脂としては親水性基としてのモノマーと疎水性基としてのモノマーとの重合体及びその塩が挙げられる。アニオン性の親水基を有するモノマーとしては、一般的にスルホン酸系モノマー、カルボン酸系モノマーが挙げられる。スルホン酸系モノマーとしては、スチレンスルホン酸及びその塩、ビニルスルホン酸及びその塩等が挙げられる。カルボン酸系モノマーとしては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体等が挙げられる。疎水性成分としてのモノマーには、スチレン、スチレン誘導体、ビニルトルエン、ビニルトルエン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、ブタジエン、ブタジエン誘導体、イソプレン、イソプレン誘導体、エチレン、エチレン誘導体、プロピレン、プロピレン誘導体、アクリル酸のアルキルエステル、メタクリル酸のアルキルエステル等が挙げられる。

## 【0047】

塩としては、水素、アルカリ金属、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン、オキシニウムイオン、スチボニウムイオン、スタンニウム、ヨードニウム等のオニウム化合物が挙げられる。また上記重合体及びその塩に、ポリオキシエチレン基、水酸基、アクリルアミド、アクリルアミド誘導体、ジメチルアミノエチルメタクリレート、エトキシエ

チルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、エトキシトリエチレンメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルアルコール、及びアルキルエーテル等を適宜付加してもよい。

【0048】

## (2) 顔料

顔料としては従来公知の顔料、例えばカーボンブラックや有機顔料が問題なく使用できる。そしてBkインクを調製する場合には、少なくとも一種の親水性基がカーボンブラックの表面に直接もしくは他の原子団を会して結合した自己分散型のカーボンブラックを用いることが好ましい。即ち自己分散型カーボンブラックを用いた場合、インク中に顔料を分散させる為の分散剤を添加しないか、またはその添加量を大幅に減らすことができる。分散剤としては従来より公知の水溶性ポリマー等が用いられるが、このようなポリマーはインクジェット記録ヘッドのインク吐出面に析出し、インクの吐出安定性を低下させてしまうことがある。

【0049】

しかし顔料として上記したような自己分散型カーボンブラックを用いることでインク中の、その様なポリマーの含有量をゼロとし、あるいは大幅に減らすことができ、その結果インクジェット記録時の吐出安定性をより一層改善することができる。

【0050】

次に自己分散型カーボンブラックについて詳述する。自己分散型カーボンブラックはイオン性を有するものが好ましく、例えばアニオン性に帯電したものを好適に用いることができる。

【0051】

アニオン性に帯電したカーボンブラックとしては、カーボンブラックの表面に例えば以下に示した様な親水性基を結合させたものが挙げられる。

$-\text{COO}(\text{M}2)$ 、 $-\text{SO}_3(\text{M}2)$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}(\text{M}2)$  及び  $-\text{PO}_3(\text{M}2)_2$ 、

【0052】

上記式中、M2は水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウ

ムを表わす。これらの中で特に $-COO(M2)$ や $-SO_3(M2)$ をカーボンプラック表面に結合してアニオン性に帯電せしめたカーボンプラックはインク中の分散性が良好なため本実施態様に特に好適に用い得るものである。ところで上記親水性基中「M2」として表したもののうち、アルカリ金属の具体例としては例えばLi、Na、K、Rb及びCs等が挙げられ、また有機アンモニウムの具体例としては例えばメチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、メタノールアンモニウム、ジメタノールアンモニウム、トリメタノールアンモニウム等が挙げられる。アニオン性に帯電している自己分散型カーボンプラックの製造方法としては、例えばカーボンプラックを次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法が挙げられ、この方法によってカーボンプラック表面に $-COONa$ 基を化学結合させることができる。

## 【0053】

## (3) 水性媒体、他の添加剤等

上記した着色剤を内包した樹脂及び顔料は水性媒体に分散状態で保持されインクを構成する。そして水性媒体の構成成分としては少なくとも水を含むことが好ましい。インク全重量に占める水の割合としては、例えば20～95wt%、特に40～95wt%、更には60～95wt%であることが好ましい。

## 【0054】

また水性媒体には水溶性有機溶剤を含有させてもよい。好適に使用される水溶性有機溶媒としては、例えば炭素数1から4のアルキルアルコール類（例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等）、ケトンまたはケトアルコール類（例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、ジアセトンアルコール等）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン等）、ポリアルキレングリコール類（例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等）、アルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類（例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコー

ル、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等)、多価アルコール等のアルキルエーテル類(例えばエチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、トリエチレンモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等) 更にはN-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等があげられる。インク中での水溶性有機溶剤のトータルの量としては、インク全体の量に対して重量%で2~60、更に好適な範囲としては、5~25wt%である。

## 【0055】

また好ましい水溶性有機溶剤はグリセリンであり、その添加量はインク中の重量%として、2から30wt%、更には5から15wt%が好適である。更に好適な水溶性有機溶剤はグリセリンと多価アルコール(例えば、ジエチレングリコールやエチレングリコール等)を含有する混合溶剤で有り、グリセリンと他の多価アルコールとの混合比としてはグリセリン:その他の多価アルコールで10:5~10:50の間が好ましい。グリセリンの他の多価アルコールとしては、例えばジエチレングリコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコールやプロピレングリコール等が挙げられる。これらのグリセリンまたは、グリセリンと多価アルコールとの混合体は他の水溶性有機溶剤と更に混合して用いる事が可能である。

## 【0056】

本態様にかかるインクは、熱的エネルギー或いは機械的エネルギーによって記録ヘッドからインクを吐出させ記録媒体に付着させて画像を記録するインクジェット記録方法に好適に用いられるものである。そして本態様にかかるインクをインクジェット記録用途に特に適したものとする場合、インク25℃における物性として、表面張力が15dyn/cm~60dyn/cm、更には20から50dyn/cm、粘度を15cP以下、特には10cP以下、更には5cP以下にすることが好ましい。またpHの範囲としては3~11が好ましく、更に好適な範囲は3.5~8である。

【 0 0 5 7 】

そしてかかる特性を達成し得る具体的なインク組成としては例えば後述する実施例に用いた各種インクを挙げることができる。

【 0 0 5 8 】

なお本態様にかかるインクには、上記の様にして得られた着色剤を内包する樹脂と顔料の他に、界面活性剤、pH調整剤、防黴剤等各種の添加剤を添加してもよい。

【 0 0 5 9 】

また本態様にかかるインクを用いた記録方法に使用される記録媒体としては、特に限定される物ではなくコピー用紙、ボンド紙等の普通紙やインクジェット記録用に特別に調製されたコート紙、光沢紙やOHPフィルム等が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

本発明の第2の実施態様にかかるインクは、カチオン性基を有する顔料もしくは顔料とカチオン性基を有する顔料分散剤、及び着色剤を内包する樹脂を含有するものである。

【 0 0 6 1 】

以下に本発明の構成要件を下記の順に説明する。

- (4) 着色剤を内包するカチオン性基を有する樹脂
- (5) 顔料または顔料分散剤がカチオン性を有する顔料分散体
- (6) 水性媒体、他の添加剤等

【 0 0 6 2 】

- (4) 着色剤を内包するカチオン性基を有する樹脂

着色剤を内包する樹脂について説明する。

【 0 0 6 3 】

着色剤を内包する樹脂としては、例えば着色剤をマイクロカプセル化した樹脂、油性溶剤に溶解した染料、あるいは顔料をエマルジョン化し着色剤を内包する、カチオン性基を有する樹脂の水性分散体にしたものが挙げられるが、特には着色剤をマイクロカプセル化した樹脂が好ましい。

【0064】

着色剤をマイクロカプセル化した樹脂とは、上記着色剤を油性の溶媒に溶解又は分散させ、これを水中で乳化分散し、更に従来知られている適当な方法でマイクロカプセル化を行なって得られる樹脂分散体のことである。

【0065】

着色剤としては、先に(1)で記載したものをを用いることが可能である。

【0066】

次に上記着色剤を内包する樹脂として着色剤をマイクロカプセル化した樹脂の作成方法について述べる。

【0067】

まず上記着色剤を油性溶媒に溶解又は分散させ、ついでその油性溶媒を水に乳化分散させる。上記着色剤を溶解又は分散させた油性溶媒を水中に乳化分散させる方法としては、超音波による分散方法や各種分散機、攪拌機を用いる方法が挙げられる。この際必要に応じて各種乳化剤や分散剤、更には保護コロイド等の乳化又は分散助剤を用いることもできる。これらの乳化剤又は分散助剤としては、PVA、PVP、アラビアゴム等の高分子物質の他、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等を使用することができる。上記乳化体のマイクロカプセル化方法としては、水不溶性の有機溶媒（油性溶剤）に着色剤と樹脂を溶解せしめた後、水系へ転相することによる転相乳化させる方法、有機相及び水相との界面で重合反応を起させてマイクロカプセル化せしめる界面重合法、有機相のみに壁を形成する素材を溶解又は存在せしめてマイクロカプセルを形成せしめる、いわゆるIn-Situ重合法、ポリマーの水溶液のpH、温度、濃度等を変化させることによりポリマーの濃厚相を相分離させ、マイクロカプセルを形成せしめるコアセルベーション法等が挙げられる。マイクロカプセルを形成した後に油性溶剤を除去する工程が追加される。上記の様にして得られる着色剤を内包する樹脂の平均粒子径としては0.01~2.0 $\mu$ m、好ましくは0.05~1 $\mu$ mの範囲にあることが好ましい。

【0068】

着色剤を内包する樹脂中のカチオン性基としては、例えばN,N-ジメチルアミノ

エチルメタクリレート  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレート  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N,N-ジメチルアクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ 、N,N-ジメチルメタクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ 、N,N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$  等が挙げられる。

【0069】

また第3級アミンの場合において、塩を形成する為の化合物としては、塩酸、硫酸、酢酸等が挙げられ、4級化に用いられる化合物としては、塩化メチル、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、エピクロロヒドリン等が挙げられる。

【0070】

(5) 顔料または顔料分散剤がカチオン性を有する顔料分散体

本発明の顔料としては従来公知のカーボンブラック、有機顔料が問題なく使用できるが、特に好ましくは、少なくとも一種のカチオン性親水性基がカーボンブラックの表面に直接もしくは他の原子団を会して結合した自己分散型のカーボンブラックである。

【0071】

その具体的例について以下に述べる。

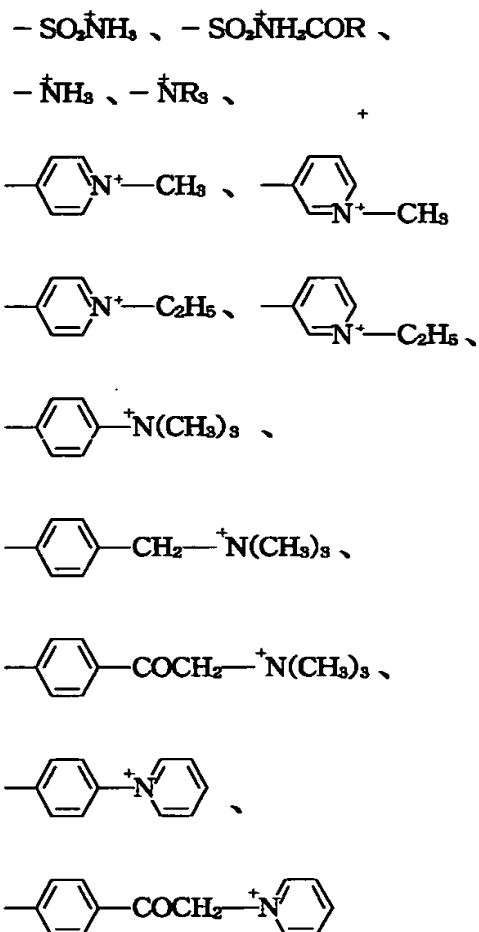
【0072】

(カチオン性帯電CB)

カチオン性に帯電したカーボンブラックとしては、カーボンブラックの表面に例えば下記に示すカチオン性基から選ばれる少なくとも1つを結合させたものが挙げられる。

【0073】

【外1】



上記式中、Rは炭素原子数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、置換もしくは未置換のフェニル基、又は置換もしくは未置換のナフチル基を表わす。

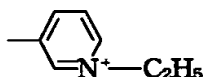
【0074】

上記したような親水性基が結合されてカチオン性に帯電している自己分散型カーボンブラックを製造する方法としては、例えば、下記に示す構造のN-エチルピリジル基を結合させる方法を例にとって説明すると、



【 0 0 7 5 】

【外 2】



カーボンブラックを3-アミノ-N-エチルピリジニウムブロマイドで処理する方法が挙げられる。この様にカーボンブラック表面への親水性基の導入によってカチオン性に帯電させたカーボンブラックは、イオンの反発によって優れた水分散性を有する為、水性インク中に含有させた場合にも分散剤等を添加しなくても安定した分散状態を維持する。

【 0 0 7 6 】

ところで上記した様な種々の親水性基は、カーボンブラックの表面に直接結合させてもよい。或いは他の原子団をカーボンブラック表面と該親水性基との間に介在させ、該親水性基をカーボンブラック表面に間接的に結合させても良い。ここで他の原子団の具体例としては例えば炭素原子数 1 ～ 12 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、置換もしくは未置換のフェニレン基、置換もしくは未置換のナフチレン基が挙げられる。ここでフェニレン基及びナフチレン基の置換基としては例えば炭素数 1 ～ 6 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。また他の原子団と親水性基の組合わせの具体例としては、例えば  $-C_2H_4-COOM$ 、 $-Ph-SO_3M$ 、 $-Ph-COOM$ 、

【 0 0 7 7 】

【外 3】



等(但し、Phはフェニル基を表す)が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

ところで本実施態様において上記した自己分散型カーボンブラックの中から 2 種若しくはそれ以上を適宜選択してインクの色材に用いてもよい。またインク中の自己分散型カーボンブラックの添加量としてはインク全重量に対して、 0. 1

～15重量%、特に1～10重量%の範囲とすることが好ましい。この範囲とすることで自己分散型カーボンブラックはインク中で十分な分散状態を維持することができる。

## 【0079】

また、本発明では前述したカチオン性基を含有する自己分散型カーボンブラックだけでなく、カチオン性基を含有する分散剤で前述した従来公知のカーボンブラックを分散させた顔料分散体を使用しても良い。カチオン性分散剤としては、例えばビニルモノマーの重合によって得られるものであって、得られる重合体の少なくとも一部を構成するカチオン性モノマーとしては、例えば第3級アミンモノマーの塩及びこれらの4級化された化合物が挙げられる。そのような化合物としては例えばN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレート  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N,N-ジメチルアクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ 、N,N-ジメチルメタクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ 、N,N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$  等が挙げられる。また第3級アミンの場合において、塩を形成する為の化合物としては、塩酸、硫酸、酢酸等が挙げられ、4級化に用いられる化合物としては、塩化メチル、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、エピクロロヒドリン等が挙げられる。この中で塩化メチル、ジメチル硫酸等が本発明で使用する分散剤を調製する上で好ましい。以上の様な第3級アミンの塩、或いは第4級アンモニウム化合物は水中ではカチオンとして振る舞い、中和された条件では酸性が安定溶解領域である。これらモノマーの共重合体中での含有率は20～60重量%の範囲が好ましい。

## 【0080】

上記カチオン性高分子分散剤の構成に用いられるその他のモノマーとしては、

例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、長鎖のエチレンオキシド鎖を側鎖に有するアクリル酸エステル等のヒドロキシ基を有するアクリル酸エステル、スチレン系モノマー等の疎水性モノマー類、及びpH7近傍の水に溶解可能な水溶性モノマーとして、アクリルアミド類、ビニルエーテル類、ビニルピロリドン類、ビニルピリジン類、ビニルオキサゾリン類が挙げられる。疎水性モノマーとしては、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、アクリロニトリル等の疎水性モノマーが用いられる。共重合によって得られる高分子分散剤中において水溶性モノマーは、共重合体を水溶液中で安定に存在させる為に15~35重量%の範囲で用い、且つ疎水性モノマーは、共重合体の顔料に対する分散効果を高める為に20~40重量%の範囲で用いることが好ましい。

【0081】

前記したカチオン系水溶性高分子を分散剤として使用して顔料を分散する際に、物性面から好ましい顔料としては、等電点が6以上に調節された顔料、或いは顔料を特徴づける単純水分散体のpHが中性或いは塩基性のpHを有するもの、例えば、7以上~10である様な顔料が分散性の点で好ましい。これは顔料とカチオン系水溶性高分子とのイオンの相互作用力が強いと理解されている。

【0082】

以上の如き材料を用いて顔料の微粒子水性分散体を得るには、例えばカーボンブラックをカチオン分散剤溶液中にてプレミキシング処理を行い、引き続き高ずり速度の分散装置でミリングし、希釈後粗大粒子を除去する為に遠心分離処理を行う。その後、所望のインク処方の為の材料を添加し、場合によってはエイジング処理を施す。しかる後、最終的に所望の平均粒径を有する顔料分散体を得る為に遠心分離処理を行うことによってカーボンブラックの水性分散体を得ることができる。この様にして作製されるインクのpHは3~7の範囲とするのが好ましい。

【0083】

(6) 水性媒体、他の添加剤等

上記(4)の着色剤を内包したカチオン性基を有する樹脂、及び(5)のカチ

オン性顔料または顔料分散剤がカチオン性を有する顔料分散体を分散状態で保持し、インクとする水性媒体としては前記（３）に記載したものを適宜用いることができる。インク全重量に占める水の割合としては、例えば 20～95 wt%、特に 40～95 wt%、更には 60～95 wt% であることが好ましい。また水に加えてもよい水溶性有機溶剤としても前記（３）に挙げたものを用いることができる。また好ましい水溶性有機溶剤はグリセリンであり、その添加量はインク中の重量%として、2から 30 wt%、更には 5から 15 wt% が好適である。更に好適な水溶性有機溶剤はグリセリンとジエチレングリコールまたはエチレングリコール等の多価アルコールを含有する混合溶剤で有り、グリセリンとその他の多価アルコールとの混合比としてはグリセリン：その他の多価アルコールで 10：5～10：50の間が好ましい。グリセリンの他の多価アルコールとしては、例えばジエチレングリコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコールやプロピレングリコール等が挙げられる。これらのグリセリンまたはグリセリンと他の多価アルコールとの混合体は他の水溶性有機溶剤と更に混合して用いる事が可能である。

【0084】

本態様にかかるインクは、熱的エネルギー或いは機械的エネルギーによって記録ヘッドからインクを吐出させ記録媒体に付着させて画像を記録するインクジェット記録方法に好適に用いられるものである。そして本態様にかかるインクをインクジェット記録用途に特に適したものとする場合、インク 25℃における物性として、表面張力が 15 dyn/cm～60 dyn/cm、更には 20から 50 dyn/cm、粘度を 15 cP以下、特に 10 cP以下、更には 5 cP以下にすることが好ましい。また pHの範囲としては 3～11が好ましく、更に好適な範囲は 3.5～8である。

【0085】

そしてかかる特性を達成し得る具体的なインク組成としては例えば後述する実施例に用いた各種インクを挙げることができる。

【0086】

更に本態様にかかるインクには、上記の様にして得られた着色剤を内包する樹

脂と顔料の他に、界面活性剤、pH調整剤、防黴剤等各種の添加剤を添加してもよい。

【0087】

本発明の記録方法に使用される記録媒体としては、特に限定されるものではなく、コピー用紙、ボンド紙等の普通紙やインクジェット記録用に特別に調製されたコート紙、光沢紙やOHPフィルム等が好適に使用される。

【0088】

(7) 記録装置、記録方法等

上記した第1の態様もしくは第2の態様にかかるインクを用いて記録媒体に画像記録を行なうのに好適な画像記録装置及びそれを用いた画像記録方法について説明する。画像記録装置の一例として、記録ヘッドの室内のインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該熱エネルギーにより滴を発生させる装置が挙げられるが、以下にこれについて説明する。

【0089】

図1及び図2は、その画像記録装置の主要部であるヘッド構成の一実施態様の概略断面図であり、具体的には図1はインク流路に沿ったヘッド13の概略断面図であり、図2は図1のAB線における切断面図である。ヘッド13はインクを通す流路（ノズル）14を有するガラス、セラミックス、シリコンまたはプラスチック板等と、発熱素子基板15とを接着して得られる。発熱素子基板15は酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム、金、アルミニウム-銅合金等で形成される電極17-1及び17-2、HfB<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>N、TaAl等の高融点材料から形成される発熱抵抗体層18、熱酸化シリコン、酸化アルミニウム等で形成される蓄熱層19、シリコン、アルミニウム、窒化アルミニウム等の放熱性のよい材料で形成された基板20よりなっている。

【0090】

上記ヘッド13の電極17-1、17-2にパルス状の電気信号が印加されると、発熱素子基板15のnで示される領域が急激に発熱し、この表面に接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21

がヘッドのノズル 14 を通して吐出し、吐出オリフィス 22 よりインク 21 が吐出して記録媒体 25 に向かって飛翔する。図 3 は図 1 に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの 1 例の外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝 26 を有するガラス板 27 と、図 1 に説明したものと同様な発熱ヘッド 28 を密着して製作されている。

## 【0091】

図 4 にかかるヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図 4 において、61 はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード 61 は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配設され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62 は記録ヘッド 65 の突出口面のキャップであり、ブレード 61 に隣接するホームポジションに配置され、記録ヘッド 65 の移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キヤッピングを行う構成を備える。更に 63 はブレード 61 に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード 61 と同様、記録ヘッド 65 の移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード 61、キャップ 62 及びインク吸収体 63 によって吐出回復部 64 が構成され、ブレード 61 及びインク吸収体 63 によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。65 は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する記録媒体にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66 は記録ヘッド 65 を搭載して記録ヘッド 65 の移動を行う為のキャリッジである。キャリッジ 66 はガイド軸 67 と摺動可能に係合し、キャリッジ 66 の一部はモータ 68 によって駆動されるベルト 69 と接続（不図示）している。これによりキャリッジ 66 はガイド軸 67 に沿った移動が可能となり、記録ヘッド 65 による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。51 は記録媒体を挿入する為の給紙部、52 は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ記録媒体が供給され記録が進行するにつれて排紙ローラ 53 を配した排紙部へ排紙される。上記構成において記録ヘッド 65 が記録終了等でホームポジションに戻る際、吐出回復部 64 のキャップ 62 は記録ヘッド 65 の移動経路か

ら退避しているが、ブレード 61 は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド 65 の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ 62 が記録ヘッド 65 の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ 62 は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

【0092】

記録ヘッド 65 がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ 62 及びブレード 61 は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド 65 の吐出口面はワイピングされる。

【0093】

上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録の為に記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0094】

図 5 は、記録ヘッドにインク供給部材、例えばチューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで 40 は供給用インクを収納したインク収容部、例えばインク袋であり、その先端にはゴム製の栓 42 が設けられている。この栓 42 に針（不図示）を挿入することにより、インク袋 40 中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44 は廃インクを受容する吸収体である。インク収容部 40 としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。

【0095】

(記録ユニット)

本発明で使用するインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体になったものに限らず、図 6 に示す如きそれらが一体になったものにも好適に用いられる。図 6 において、70 は記録ユニットであって、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部 71 からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料とし

ては、ポリウレタンを用いることが本発明にとって好ましい。又インク吸収体を用いず、インク収納部が内部にバネ等を仕込んだインク袋などであるような構造でもよい。72は記録ユニット内部を大気に連通させる為の大気連通口である。

【0096】

この記録ユニット70は、図4で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。

【0097】

(ピエゾ素子を用いたインクジェット記録装置・記録方法)

次に力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置の好ましい一例としては、複数のノズルを有するノズル形成基板と、ノズルに対向して配置される圧電材料と導電材料からなる圧力発生素子と、この圧力発生素子の周囲を満たすインクを備え、印加電圧により圧力発生素子を変位させ、インクの小液滴をノズルから吐出させるオンデマンドインクジェット記録ヘッドを挙げることができる。

【0098】

その記録装置の主要部である記録ヘッドの構成の1例を図7に示す。

【0099】

ヘッドはインク室(不図示)に連通したインク流路80と、所望の体積のインク滴を吐出するためのオリフィスプレート81と、インクに直接圧力を作用させる振動板82と、この振動板82に接合され、電気信号により変位する圧電素子83と、オリフィスプレート81、振動板82を支持固定するための基板84とから構成されている。

【0100】

図7において、インク流路80は、感光性樹脂等で形成され、オリフィスプレート81はステンレス、ニッケル等の金属を電鍍やプレス加工による穴あけ等により吐出口85が形成され、振動板82はステンレス、ニッケル、チタン等の金属フィルム及び高弾性樹脂フィルム等で形成され、圧電素子83は、チタン酸バリウム、PZT等の誘電体材料で形成される。

【0101】

以上の様な構成の記録ヘッドは、圧電素子83にパルス状の電圧を与え、歪み



応力を発生させ、そのエネルギーが圧電素子 8 3 に接合された振動板を変形させ、インク流路 8 0 内のインクを垂直に加圧しインク滴（不図示）をオリフィスプレート 8 1 の吐出口 8 5 より吐出して記録を行なう様に動作する、

このような記録ヘッドは図 4 に示したものと同様なインクジェット記録装置に組込んで使用される。インクジェット記録装置の細部の動作は、先述と同様に行なうこので差し支えない。

#### 【0 1 0 2】

##### （インクセット）

ところで前記した本発明の各実施態様にかかるインクは、黒色インクを構成するが、このインクはイエロー用の色材を含むカラーインク、マゼンタ用の色材を含むカラーインク、シアン用の色材を含むカラーインク、レッド用の色材を含むカラーインク、ブルー用の色材を含むカラーインク及びグリーン用の色材を含むカラーインクから選ばれる少なくとも 1 つのカラーインクと組合わせることによってカラー画像の形成に好適に用い得るインクセットを提供することができる。特に前記した第 2 の実施態様にかかる黒色インクは、アニオン性基を含有する水溶性染料及びアニオン性基をすくなくとも有する化合物の少なくとも一方を含むインクを用いた場合、記録媒体上の境界領域においてイオン反応が生じるためか、ブリーディングが極めて有効に抑えられる。そしてアニオン性基を含有する水溶性染料としては、従来公知の直接染料、酸性染料等が挙げられる。またアニオン性基をすくなくとも有する化合物としては、従来公知のアニオン性界面活性剤、アニオン性基含有高分子化合物等が挙げられる。これらの中には顔料分散剤等も含まれる。

#### 【0 1 0 3】

##### （カラーインクについて）

ここで上記インクセットに用いることのできるカラーインクの色材としては公知の染料や顔料を用いることができる。染料としては例えば酸性染料、直接染料等を用いることができる。例えばアニオン性染料としては既存のものでも、新規に合成したものでも適度な色調と濃度を有するものであれば、大抵のものを用いることができる、またこれらのうちの 何れかを混合して用いることも可能であ

る。アニオン性染料の具体例を以下に挙げる。

【0104】

(イエロー用の色材)

CIダイレクトイエロー8、11、12、27、28、33、39、44、50、58、85、86、87、88、89、98、100、110

CIアシッドイエロー1、3、7、11、17、23、25、29、36、38、40、42、44、76、98、99

CIリアクティブイエロー2、3、17、25、37、42

CIフードイエロー3

【0105】

(レッド用の色材)

CIダイレクトレッド2、4、9、11、20、23、24、31、39、46、62、75、79、80、83、89、95、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229

CIアシッドレッド6、8、9、13、14、18、26、27、32、35、42、51、52、80、83、87、89、92、106、114、115、133、134、145、158、198、249、265、289

CIリアクティブレッド7、12、13、15、17、20、23、24、31、42、45、46、59

CIフードレッド87、92、94

【0106】

(ブルー用の色材)

CIダイレクトブルー1、15、22、25、41、76、77、80、86、90、98、106、108、120、158、163、168、199、226

CIアシッドブルー1、7、9、15、22、23、25、29、40、43、59、62、74、78、80、90、100、102、104、117、127、138、158、161

CIリアクティブブルー4、5、7、13、14、15、18、19、21、

26、27、29、32、38、40、44、100

【0107】

(ブラック用色材)

CIアシッドブラック2、4、8、51、52、110、115、156

CIフードブラック1、2

【0108】

(溶剤)

上記したようなカラーインク用の色材を含むインクの溶媒または分散媒としては例えば水、或いは水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が挙げられる。そして水溶性有機溶剤としては前記第1の実施態様にて記載したのと同様のものが挙げられる。また該カラーインクをインクジェット法（例えばバブルジェット法等）で記録媒体に付着せしめる場合には、前述したように優れたインクジェット吐出特性を有する様にインクが所望の粘度、表面張力を有する様に調製することが好ましい。

【0109】

(色材の含有量)

ここで各カラーインク中の色材の含有量は、例えばインクジェット記録に用いる場合には該インクが優れたインクジェット吐出特性を備え、また所望の色調や濃度を有するように適宜選択すればよいが、目安としては例えばインク全重量に対して3～50wt%の範囲が好ましい。またインクに含有される水の量はインク全重量に対して50～95wt%の範囲が好ましい。

【0110】

(インクセットを用いた記録装置、記録方法)

次に上記したインクセットを用いてカラー画像を記録する場合には、例えば前記図3に示した記録ヘッドを4つキヤリッジ上に並べた記録装置を用いることができる。図9はその一実施例であり、91、92、93及び94は各々イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックのインクを吐出するための記録ユニットである。該記録ユニットは前記した記録装置のキヤリッジ上に配置され、記録信号に応じて各色のインクを吐出する。また図9では記録ユニットを4つ使用した例を示

したが、これに限定されず例えば図 8 に示した様に 1 つの記録ヘッドで上記の 4 色のインクを各々含むインクカートリッジ 8 6 ~ 8 9 から供給される各色のインクを各々個別に吐出させることができる様にインク流路を分けて構成した記録ヘッド 9 0 に取付けて記録を行なう態様も挙げられる。

【0 1 1 1】

【実施例】

以下、実施例および比較例を用いてさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、下記実施例により限定されるものではない。尚以下の記載で、部、%とあるものは特に断らない限り重量基準である。また以下の実施例において平均粒子径は動的光散乱法（商品名：E L S - 8 0 0；大塚電子（株）社製を使用）を用いて測定した値である。

【0 1 1 2】

（実施例 1 - 6）

カーボンブラックの分散液として C - 1 及び C - 2 を用意した。

【0 1 1 3】

（C - 1）

C - 1 は、以下の様に調製した。

【0 1 1 4】

まず、スチレン-メタクリル酸エチルアクリレート（酸価 3 5 0、重量平均分子量 3 0 0 0、固形分濃度 2 0 w t % の水溶液、中和剤=水酸化カリウム）を分散剤として用い、以下に示す材料をバッチ式サンドミル（アイメックス社製）に仕込み 1 m m 径のガラスビーズをメディアとして充填し、水冷しつつ 3 時間分散処理を行なった。

【0 1 1 5】

- ・分散剤水溶液（2 0 w t % 水溶液）：3 0 重量部
- ・カーボンブラック  
（商品名：モーグル（Mogul）L；キャブラック社製）：2 0 重量部
- ・グリセリン：1 0 重量部
- ・水：3 0 重量部

【0116】

このようにして得られたカーボンブラックの分散液の平均粒子径は0.1ミクロン、pH=10.0であった。

【0117】

(C-2)

C-2としてはキャボット社製自己分散型カーボンブラックCAB-O-JET 200 (固形分濃度 20wt%、表面官能基としてはスルホン基を有する)を使用した。平均粒子径は0.13ミクロン、pH=7であった。

【0118】

着色剤内包樹脂分散液MC-1及びMC-2の調製

また、着色剤を内包する樹脂の分散液として、MC-1及びMC-2を用意した。

【0119】

(MC-1の調製)

以下に示す材料を混合溶解した。

【0120】

- ・ C. I. ソルベントブラック3 : 10重量部
- ・ スチレンアクリル酸 (酸価200、分子量3万) : 40重量部
- ・ メチルエチルケトン : 50重量部

【0121】

上記混合物を水酸化ナトリウムを中和剤として水中にて転相乳化を行い、メチルエチルケトン除去して最終的に固形分濃度20wt%、平均粒子径0.08ミクロンのマイクロカプセルの水系分散体を得た。

【0122】

(MC-2の調製)

MC-1で使用した樹脂をスチレン-アクリル酸-メチルメタアクリレート (酸価250、分子量2万5千) に変えた以外は、同様にして最終的に固形分濃度20wt%、平均粒子径0.13ミクロンのマイクロカプセルの水系分散体を得た。

【0123】

(実施例 1～6)

以上の様にして準備した各分散液を各固形分が表 1 に示す割合になるように混合した後、更にグリセリン 16 wt %、イソプロピルアルコール 4.0 wt % になるように各溶媒を混合し、最終的にカーボンブラックと着色剤を内包する樹脂のインク中の総固形分が 8 wt % になるようにインクを調製した。

【0124】

表 1 に示す C、B、/MC は、出来上がったインクの最終固形分濃度を示している。例えば、実施例 1 のインク A はカーボンブラックと着色剤を内包する樹脂の固形分が各々 1.5 wt % と 6.5 wt % に調製されていることを示している。なお表 1 における実施例 1～3 におけるカーボンブラックの量とは、カーボンブラックと分散剤をあわせた総固形分を表している。これに対し実施例 4～6 においては、カーボンブラックに分散剤が使用されていないので、カーボンブラックの量は純粋なカーボン量を表している。

【0125】

こうして出来上がった 6 種のインク A、B、C、D、E、F をカラー B J プリンター（商品名：B J C-420 J；キヤノン（株）社製）に搭載されている B J カートリッジ B C-21 のブラック用インクタンクに充填し、このカートリッジを B J C-420 J にセットし、B J C-420 J の普通紙、360×360 D P I、H Q モードにて記録紙（B J-電子写真共用紙キヤノン P B 紙；キヤノン（株）社製）に印字を行なった。

【0126】

(比較例 1～3)

表 1 に示したカーボンブラックのみを含有するインク G 及び H、さらには着色剤を内包する樹脂のみを含有するインク I を使用して、実施例と全く同様の印字を行なった。

【 0 1 2 7 】

【表 1】

表 1

	インク	C.B.分散液	着色剤内包樹脂	C.B./MC
実施例 1	A	C - 1	MC - 1	1.5 / 6.5
2	B	C - 1	MC - 1	3.0 / 5.0
3	C	C - 1	MC - 1	4.0 / 4.0
4	D	C - 2	MC - 2	1.5 / 6.5

【 0 1 2 8 】

印字物の評価は以下の様に行なった。

【 0 1 2 9 】

画像濃度

べた画像を印字後 1 2 時間放置した後、反射濃度計マクベス RD - 9 1 8 (マクベス社製) を使用して測定した。評価結果を以下の様に分類した。

A : 画像濃度が 1 . 3 5 以上

B : 画像濃度が 1 . 2 ~ 1 . 3 4

C : 画像濃度が 1 . 2 未満

【 0 1 3 0 】

耐水性

画像濃度を評価したのと同じべた画像を用い、印字後 1 2 時間放置する。そして、印字物を水道水中に 3 秒間静置し、水を乾燥させた後の反射濃度を測定し、耐水性試験前と耐水性試験後の反射濃度の残存率を求め耐水性の尺度とした。評価結果は下記のように分類した。

A : 画像濃度の残存率が 9 0 % 以上

B : 画像濃度の残存率が 7 0 % 以上 9 0 % 未満

C : 画像濃度の残存率が 7 0 % 未満

【 0 1 3 1 】

耐ラインマーカ性

パイロット社製イエロー蛍光ペンスポットライターイエローを用い、文字印刷後1時間後に文字部を通常の筆圧で1度マークし、耐ラインマーカ―性を下記の評価基準にて評価した。

- A：印字物に滲みや白地部分の汚れが認められず、ペン先も汚れていない
- B：印字物に白地部分の汚れが認められないが、ペン先がやや汚れている
- C：印字物に白地部分の汚れが認められる

【0132】

#### 耐擦過性

画像印字から4時間経過した後、印字した紙上にシルボン紙を載せ、更にその上に一辺が5cm、重さ1kgの錘を載せた後シルボン紙を引っ張ったときに、記録紙の非印字部（白地部）及びシルボン紙に印字部のこすれによって汚れが生じるか否かを目視にて観察した。

- A：白地部及びシルボン紙に汚れなし
- B：シルボン紙のみ汚れあり
- C：白地部及びシルボン紙の双方に汚れあり

【0133】

#### 吐出安定性

BC-21カートリッジの使いはじめに1ドットの縦線を記録紙上に印字した。またBC-21カートリッジを使い切るまでテキストの印字を行ない、使い終わる直前の該カートリッジを用いて別の記録紙上に1ドットの縦線を印字した。これらの記録紙を25cm離れた距離から目視にて観察し、使いはじめのカートリッジによる印字結果と使いおわり直前のカートリッジによる印字結果を下記の基準にて評価した。

- A：両者に全く差異が見られない。
- B：使い終わり直前のカートリッジで印字した縦線の一部にドット着弾ズレが認められるものの、直線として認識できる。
- C：使い終わり直前のカートリッジで印字した縦線にドット着弾ズレがはっきりと認められ、また縦線がずれて認識できる。



【0134】

評価結果を下記表2に示す。

【0135】

【表2】

表 2

	画像濃度	耐水性	耐ラインマーカ性	耐擦過性	吐出安定性
実施例1	B	A	A	A	B
2	B	A	A	A	B
3	A	A	B	A	B
4	A	A	A	A	A
5	A	A	A	A	A
6	A	A	A	A	A
比較例1	A	A	C	C	B
2	A	A	C	C	A
3	C	A	A	A	A

【0136】

上記表2から本発明にかかるインクを使用することにより普通紙上の画像濃度が充分高く、耐水性、耐ラインマーカ特性、耐擦過性、吐出安定性の充分良好なインクジェット用インクが得られることがわかった。またカーボンブラック単独系および着色剤を内包する樹脂単独系では、実施例の場合と異なり、画像濃度、耐水性、耐ラインマーカ特性、耐擦過性のすべて満足する結果は得られなかった。

【0137】

(実施例7～12)

まず、カーボンブラックの分散液としてC-3及びC-4を用意した。

【0138】

(C-3の調製)

C-3は、以下の様に調製した。

## 【0139】

アクリルアミド及びトリメチルアミノプロピルアクリルアミド硫酸塩を単量体の重量比率で70:30で含有するカチオン重合体P-1（重量平均分子量=11,000、水溶液のpH=3.26）を分散剤として用いて、以下のカーボンブラック分散体C-1を作製した。

## 【0140】

- ・カチオン重合体P-1水溶液（固形分20重量%） : 20重量部
- ・カーボンブラック #2600（三菱化学製） : 10重量部
- ・ジエチレングリコール : 5重量部
- ・イソプロピルアルコール : 5重量部
- ・水 : 60重量部

## 【0141】

これらの材料をバッチ式縦型サンドミル（アイメックス製）に仕込み、1mm径のガラスビーズをメディアとして充填し、水冷しつつ3時間分散処理を行った。分散後の液の粘度は28cps、pHは4.05であった。この分散液を遠心分離機にかけ粗大粒子を除去し、平均粒径0.12 $\mu$ mの分散体C-3を得た。この分散体の総固形分重量は10wt%であった。

## 【0142】

（C-4の調製）

C-4は以下の様に調製した。

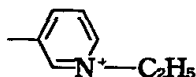
## 【0143】

表面積が230m<sup>2</sup>/gでDBP吸油量が70ml/100gのカーボンブラック10gと3-アミノ-N-エチルピリジニウムブロマイド3.06gを水72gによく混合した後、これに硝酸1.62gを滴下して70℃で攪拌した。ここに更に数分後、5gの水に1.07gの亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加え、更に1時間攪拌した。得られたスラリーを濾紙（商品名：東洋濾紙No.2；アドバンティス社製）で濾過し、顔料粒子を十分に水洗し、110℃のオーブンで乾燥させ、更にこの顔料に水を足して顔料濃度10重量%の顔料水溶液を作製した。以上の方法によりカーボンブラックの表面に下記化学式に示す基を導入し

た。

【0144】

【外4】



【0145】

(着色剤内包樹脂分散液MC-3及びMC-4の調製)

また、着色剤を内包する樹脂の分散液として、MC-3及びMC-4を用意した。

【0146】

(MC-3の調製)

以下に示す材料を混合溶解した。

- ・ C. I. ソルベントブラック 3 : 10 重量部
- ・ スチレン-N, N-ジメチルアミノ  
エチルメタクリレート共重合体 (分子量4万) : 40 重量部
- ・ メチルエチルケトン : 50 重量部

【0147】

上記混合物を酢酸を中和剤として転相乳化を行い、メチルエチルケトンを除去して最終的に固形分濃度 20 wt %, 平均粒子径 0.08 ミクロンのマイクロカプセルの水系分散体を得た。

【0148】

(MC-4の調製)

MC-3で使用した樹脂をスチレン-N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート共重合体 (分子量3万5千) に変えた以外は、同様にして最終的に固形分濃度 20 wt %, 平均粒子径 0.13 ミクロンのマイクロカプセルの水系分散体を得た。

【0149】

(実施例 7~12)

以上の様にして準備した各分散液を各固形分が表3に示す割合になるように混合した後、更にグリセリン16wt%，イソプロピルアルコール4.0wt%になるように各溶媒を混合し、最終的にカーボンブラックと着色剤を内包する樹脂のインク中の総固形分が8wt%になるようにインクを調製した。表3に示すC、B、/MCは、出来上がったインクの最終固形分濃度を示している。すなわち、実施例7のインクAはカーボンブラックと着色剤を内包する樹脂の固形分が各々1.5wt%と6.5wt%に調製されていることを示している。以下同様である。なお表3における実施例7～9におけるカーボンブラックの量とは、カーボンブラックと分散剤をあわせた総固形分をあらわしている。これに対し、実施例10～12においては、カーボンブラックに分散剤が使用されていないので、カーボンブラックの量は純粋なカーボン量を表している。

#### 【0150】

こうして出来上がった6種のインクJ、K、L、M、N及びOをキヤノン製カラーBJプリンターBJC-420Jに搭載されているBJカートリッジBC-21のブラック用インクタンクに充填し、BJC-420Jの普通紙、360×360DPI，HQモードにて、キヤノン製BJ-電子写真共用紙キヤノンPB紙に印字を行なった。

#### 【0151】

##### (比較例4～6)

表3に示したカーボンブラックのみを含有するインクP及びQ、さらには着色剤を内包する樹脂のみを含有するインクRを上記実施例7～12に用いたインクG～Lと同様にして調製し、上記実施例7～12と全く同様にして画像濃度、耐水性、耐ラインマーカ特性、耐擦過性及び吐出安定性を評価した。

【0152】

【表3】

表 3

	インク	C.B.分散液	着色剤内包樹脂	C.B./MC
実施例7	J	C-3	MC-3	1.5/6.5
8	K	C-3	MC-3	3.0/5.0
9	L	C-3	MC-3	4.0/4.0
10	M	C-4	MC-4	1.5/6.5
11	N	C-4	MC-4	3.0/5.0
12	O	C-4	MC-4	4.0/4.0
比較例4	P	C-3	使用せず	8.0/0
5	Q	C-4	使用せず	8.0/0
6	R	使用せず	MC-3	0/8.0

【0153】

印字物の評価は以下の様に行なった。

【0154】

画像濃度

べた画像を印字後12時間放置した後、反射濃度計マクベスRD-918（マクベス社製）を使用して測定した。評価結果を以下の様に分類した。

- A 画像濃度が1.35以上
- B 画像濃度が1.2～1.34
- C 画像濃度が1.2未満

【0155】

耐水性

画像濃度を評価したのと同じべた画像を用い、印字後12時間放置する。そして、印字物を水道水中に3秒間静置し、水を乾燥させた後の反射濃度を測定し、耐水性試験前と耐水性試験後の反射濃度の残存率を求め耐水性の尺度とした。評価結果は下記のように分類した。

- A：画像濃度の残存率が90%以上

B：画像濃度の残存率が70%以上90%未満

C：画像濃度の残存率が70%未満

【0156】

耐ラインマーカ性

パイロット社製イエロー蛍光ペンスポットライタージェローを用い、文字印刷後1時間後に文字部を通常の筆圧で1度マークした。耐ラインマーカ性の評価を下記の様に分類した。

A：印字物に滲みや白地部分の汚れが認められず、ペン先も汚れていない

B：印字物に白地部分の汚れが認められないが、ペン先がやや汚れている

C：印字物に白地部分の汚れが認められる

【0157】

耐擦過性

画像印字から4時間経過した後、印字した紙上にシルボン紙を載せ、更にその上に一辺が5cm、重さ1kgの錘を載せた後シルボン紙を引っ張ったときに、記録紙の非印字部（白地部）及びシルボン紙に印字部のこすれによって汚れが生じるか否かを目視にて観察した。

A：白地部及びシルボン紙に汚れなし

B：シルボン紙のみ汚れあり

C：白地部及びシルボン紙の双方に汚れあり

【0158】

吐出安定性

BC-21カートリッジの使いはじめに1ドットの縦線を記録紙上に印字した。またBC-21カートリッジを使い切るまでテキストの印字を行ない、使い終わる直前の該カートリッジを用いて別の記録紙上に1ドットの縦線を印字した。これらの記録紙を25cm離れた距離から目視にて観察し、使いはじめのカートリッジによる印字結果と使いおわり直前のカートリッジによる印字結果を下記の基準にて評価した。

A：両者に全く差異が見られない。

B：使い終わり直前のカートリッジで印字した縦線の一部にドット着弾ズレが認

められるものの、直線として認識できる。

C：使い終わり直前のカートリッジで印字した縦線にドット着弾ズレがはっきりと認められ、また縦線がずれて認識できる。

【0159】

評価結果を下記表4に示す。

【0160】

【表4】

表 4

	画像濃度	耐水性	耐ラインマーカ-性	耐擦過性	吐出安定性
実施例7	B	A	A	A	B
8	B	A	A	A	B
9	A	A	B	A	B
10	A	A	A	A	A
11	A	A	A	A	A
12	A	A	A	A	A
比較例4	A	A	C	C	B
5	A	A	C	C	A
6	C	A	A	A	A

【0161】

以上の実施例から各実施例に用いたインクを使用することにより普通紙上の画像濃度が充分高く、また耐水性に優れ、且つ耐ラインマーカ-特性、耐擦過性も充分満足し得る記録画像が得られた。また表1に示したようにカーボンブラック単独系および着色剤を内包する樹脂単独系では、画像濃度、耐水性、耐ラインマーカ-特性、耐擦過性、及び吐出安定性のすべてを高いレベルで満足させるような結果は得られなかった。

【0162】

(実施例13～18)

上記実施例7～12に用いたインクJ～Oをキヤノン製カラーBJプリンターBJC-610JWのブラック用インクタンクに充填し、各々実施例13～18

の評価に用いた。また、カラーインクにはB J C-610 J W専用インクを使用した。キヤノン製P B用紙上にカラーベタ背景の中にブラックの文字を印刷することによりインクJ~Oの各々によって形成されたブラック画像とカラー画像との間のカラーブリードを評価した。具体的にはブラックとイエローの間のカラーブリード、ブラックとシアンの間のカラーブリード、及びブラックとマゼンタの間のカラーブリードをそれぞれ評価した。

【0163】

また対照例として、B J C-610 J W専用のブラックインク及びカラーインクを使用して同じカラーブリードの評価を行なった。その結果、実施例13~18ではいずれの場合も対照例と比較してカラーブリードが低減しており、ブラックの文字のカラー背景への滲み出しがなく、ブラック文字のシャープネスの対照例のそれからの向上が見られた。

【0164】

またこの時、実施例13~18の各々のブラックインクで形成した印刷の画像濃度、耐水性、耐マーカ性、耐擦過性を評価した結果（印字はB k（ブラック）強調モードで行なった）、実施例7~12と同様の結果が得られた。

【0165】

（実施例19~24）

着色剤として、カーボンブラックを内包する樹脂の分散液として、MC-5を用意した。

【0166】

MC-5の調製；

以下に示す材料を混合分散した。

カーボンブラック MCF-88（三菱化学製）	20重量部
スチレン-N，N-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体 （分子量4万5千）	40重量部
メチルエチルケトン	40重量部

【0167】

上記混合物を酢酸を中和剤として転相乳化を行い、メチルエチルケトンを除去



して最終的に固形分濃度 20 wt %, 平均粒子径 0.10 ミクロンのカーボンブラック含有カチオン性樹脂の水系分散体を得た。

## 【0168】

以上の様にして準備したカーボンブラック含有樹脂分散液 MC-5 と前記実施例 7～12 にて調製したカーボンブラック分散液 C-3, C-4 を使用して各固形分が表 5 に示す割合になるように混合した後, 更にグリセリン 7 wt %, プロピレングリコール 8 wt %, イソプロピルアルコール 4.0 wt % になるように各溶媒を混合し, 最終的にカーボンブラックとカーボンブラックを内包する樹脂のインク中の総固形分が 8 wt % になるようにインクを調整した。

## 【0169】

【表 5】

表 5

	インク	C.B.分散液	着色剤内包樹脂	C.B./MC
実施例 19	S	C-3	MC-5	1.5/6.5
20	T	C-3	MC-5	3.0/5.0
21	U	C-3	MC-5	4.0/4.0
22	V	C-4	MC-5	1.5/6.5
23	W	C-4	MC-5	3.0/5.0
24	X	C-4	MC-5	4.0/4.0

## 【0170】

印字物の評価は実施例 7～12 と同様に行った。但し画像濃度の評価結果は、下記の基準に従った。

## 【0171】

## 画像濃度の評価方法

べた画像を印字後 12 時間放置した後, 反射濃度マクベス RD-918 (マクベス社製) を使用して測定した。評価結果を以下の様に分類した。

AA : 画像濃度が 1.4 以上

A : 画像濃度が 1.35～1.39

B : 画像濃度が 1.2～1.34

C : 画像濃度が 1.2 未満

【0172】

表 6 に実施例 19 ～ 24 の画像濃度，耐水性，耐ラインマーカ性，耐擦過性，吐出安定性の評価 1 結果を記載する。

【0173】

【表 6】

表 6

	画像濃度	耐水性	耐ラインマーカ性	耐擦過性	吐出安定性
実施例 19	B	A	A	A	B
実施例 20	A	A	A	A	A
実施例 21	A	A	A	A	A
実施例 22	AA	A	A	A	A
実施例 23	AA	A	A	A	A
実施例 24	AA	A	A	A	A

【0174】

(実施例 25 ～ 30)

以下の組成のカラーインクを調整した。

Yellow インク

C. I. Direct Yellow 86 3.5 重量部

グリセリン 10.0 重量部

アセチレノール EH

(川研ファインケミカル製アセチレングリコール系界面活性剤) 1.0 重量部

水 85.5 重量部

【0175】

Magenta インク

C. I. Acid Red 285 3.5 重量部

グリセリン 10.0 重量部

アセチレノール EH (同上) 1.0 重量部

水 8 5 . 5 重量部

【 0 1 7 6 】

Cyanインク

C.I. Direct Blue 199 3.5重量部

グリセリン 10.0重量部

アセチレノール E H ( 同上 ) 1.0重量部

水 8 5 . 5 重量部

【 0 1 7 7 】

これらのインクをキヤノン製カラーBJプリンターBJC-610JWのカラー用タンクにそれぞれ充填した。また、実施例19～24に使用したブラックインクS～Xを同様にBJC-610JWのブラックタンクに充填して、実施例25～30の評価に用いた。ブラックインクS～Xのそれぞれのインクと上述したYellow, Magenta, Cyanインクとの間のカラーブリードを実施例13～18と全く同様に評価した。

【 0 1 7 8 】

その結果は実施例13～18と同様であり、ブラックインクS～Xを用いて形成された画像は、カラー背景へのしみ出しが無く、ブラック文字のシャープネスも対照例のそれからみて向上していた。また、この時同時にブラックインクのみ画像濃度、耐水性、耐マーカ性、耐さっか性を評価した結果（印字はBk強調モードで行った。）実施例19～24と全く同様の結果が得られた。

【 0 1 7 9 】

【 発明の効果 】

以上説明したように本発明によれば、画像濃度及び耐水性に優れる画像を与える顔料系インクのメリットを損なわずに、更に耐ラインマーカ性、耐擦過性を改善し、しかも記録時の安定性（吐出耐久性、吐出安定性、耐目詰まり性等）にも優れたインクを得ることができる。

【 0 1 8 0 】

また高い画像濃度と優れた耐水性に加えて、耐ラインマーカ特性、耐擦過性にも優れた画像の形成を行なうことができる。

【0 1 8 1】

また樹脂をカプセル化することによって、樹脂が有する疎水性基は基本的にはカプセルの内側に並び、カプセル外側には親水性基が並ぶ為、記録ヘッドの吐出面が撥水処理されている場合には樹脂が容易には付着しないため、記録ヘッドの吐出面に樹脂が析出することを有効に避けることができる。それによってインクの吐出安定性をより一層向上させることができる。

【0 1 8 2】

さらに本発明によれば、顔料系インクのメリットを損なうことなく、顔料系インクの課題を補うことができる。具体的には画像濃度が高く、耐水性に優れ、且つ耐ラインマーカ性、耐擦過性に優れたインクジェット記録画像を安定して得ることができるものである。また着色剤を内包する樹脂として樹脂をカプセル化したものを用いた場合、樹脂が有する疎水性基は基本的にはカプセルの内側に並び、カプセル外側には親水性基が並ぶ為、記録ヘッドの吐出面が撥水処理されている場合には樹脂が容易には付着しないため、記録ヘッドの吐出面への樹脂の析出を抑えることができる。それによってインクの吐出安定性をより一層安定化させることができる。

【0 1 8 3】

更にまた本発明に従って少なくとも2色以上のインクを用いて多色のインクジェット記録画像を形成した場合には、上記の効果に加え、記録媒体上でのブリーディングを有効に低減させることができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

インクジェット記録装置のヘッドの一実施態様を示す縦断面図である。

【図 2】

図 1 の A A 線断面図である。

【図 3】

マルチヘッドの概略説明図である。

【図 4】

インクジェット記録装置の一実施態様を示す概略斜視図である。

【図 5】

インクカートリッジの一実施態様を示す縦断面図である。

【図 6】

記録ユニットの一例を示す斜視図である。

【図 7】

インクジェット記録ヘッドの別の構成例を示す概略斜視図である。

【図 8】

4つのインクカートリッジが取り付けられた記録ヘッドの概略説明図である。

【図 9】

4つの記録ヘッドがキャリッジ上に並べられている構成を示す概略説明図である。

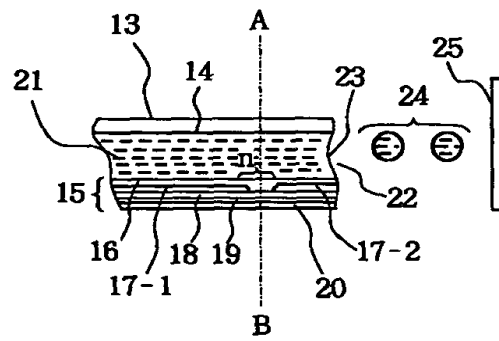
【符号の説明】

- 13 ヘッド
- 14 インク溝
- 15 発熱ヘッド
- 16 保護膜
- 17-1、17-2 電極
- 18 発熱抵抗体槽
- 19 蓄熱層
- 20 基板
- 21 インク
- 22 吐出オリフィス
- 23 メニスカス
- 24 インク滴
- 25 被記録材
- 26 マルチ溝
- 27 ガラス板
- 40 インク袋
- 42 栓

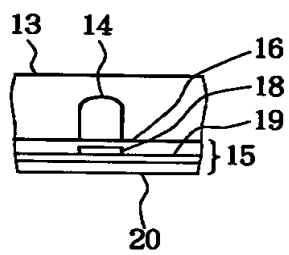
- 44 インク吸収体
- 45 インクカートリッジ
- 51 給紙部
- 52 紙送りローラー
- 53 排紙ローラー
- 61 ブレード
- 62 キャップ
- 63 インク吸収体
- 64 吐出回復部
- 65 記録ヘッド
- 66 キヤリッジ
- 67 ガイド軸
- 68 モータ
- 69 ベルト
- 70 記録ユニット
- 71 ヘッド部
- 72 大気連通口
- 80 インク流路
- 81 オリフィスプレート
- 82 振動板
- 83 圧電素子
- 84 基板
- 85 吐出口
- 86、87、88、89 インクカートリッジ
- 90 記録ヘッド
- 91、92、93、94 記録ユニット

【書類名】 図面

【図 1】

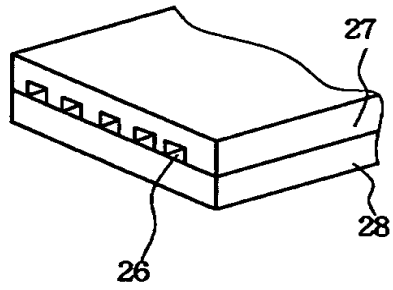


【図 2】

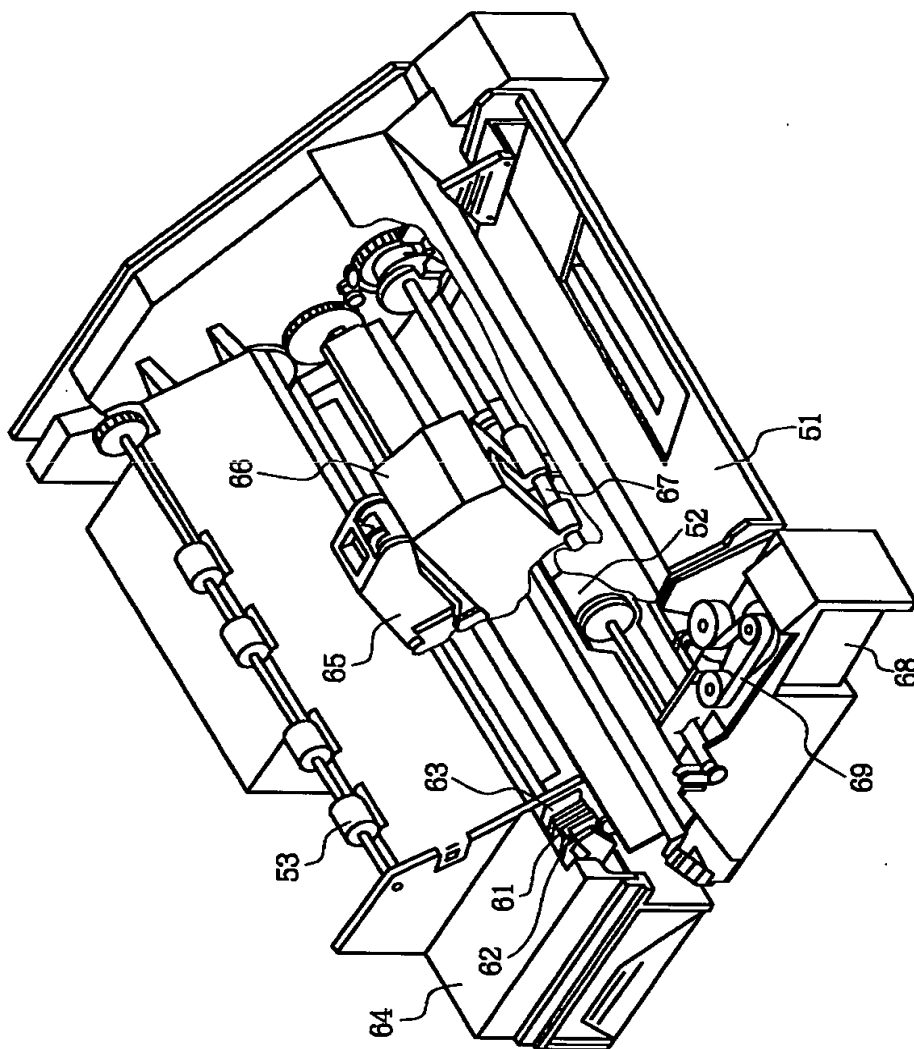




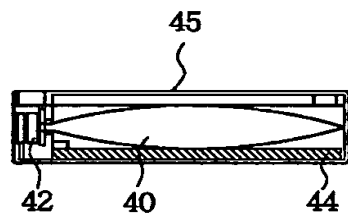
【図 3】



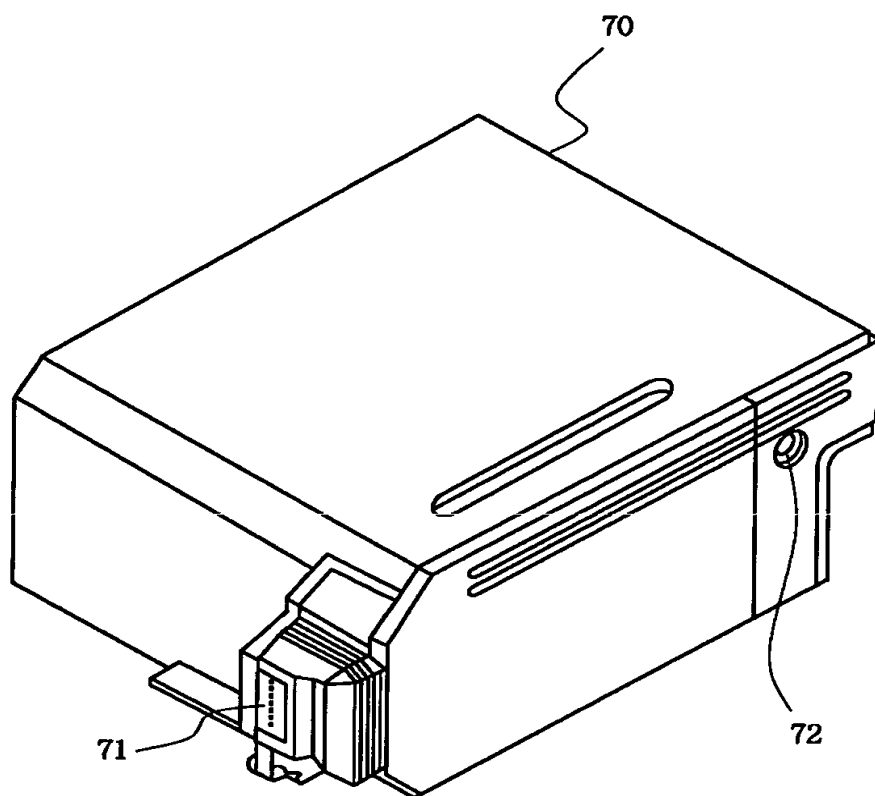
【図 4】



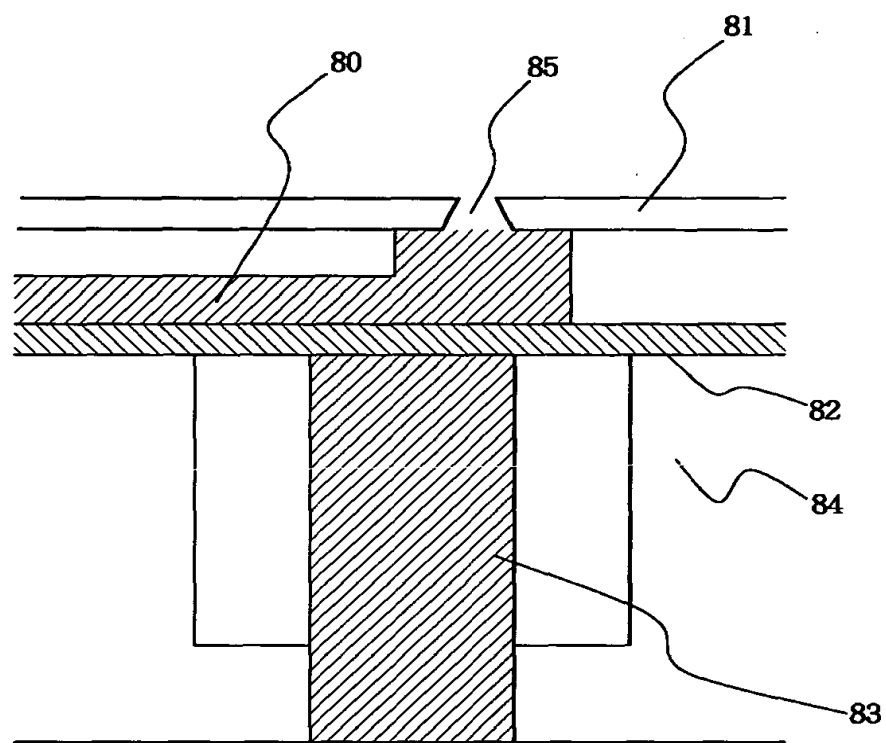
【図 5】



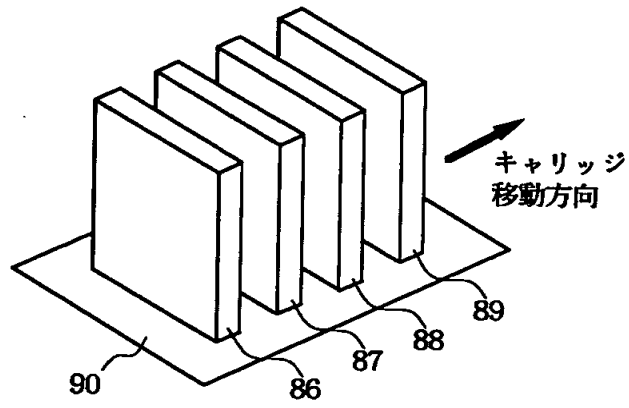
【図6】



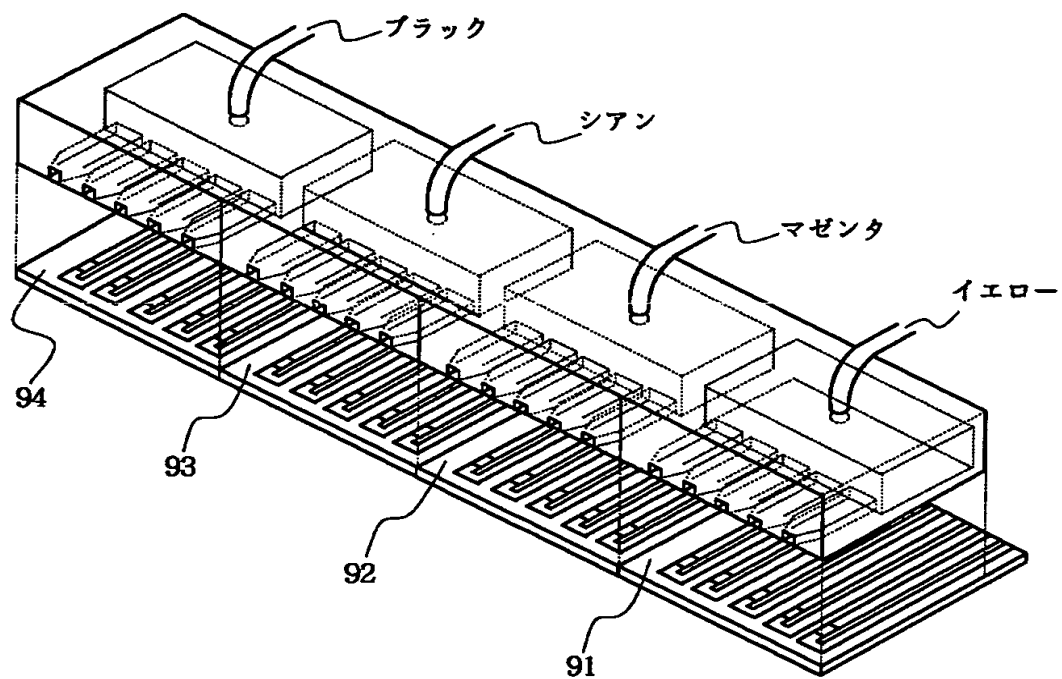
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い画像濃度と優れた耐擦過性、耐水性、耐マーカ－性を備えた画像を与え、かつインクジェット記録に用いたときの記録ヘッドからの吐出安定性にも優れたインクを提供する。

【解決手段】 インク中に着色剤を内包する樹脂と顔料とを含有させる。

【選択図】 なし





## 認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第083598号
受付番号	59900280455
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年 4月 1日

### <認定情報・付加情報>

#### 【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名又は名称】	キヤノン株式会社

#### 【代理人】

申請人	
【識別番号】	100069877
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3-30-2 キヤノン株式 会社内
【氏名又は名称】	丸島 儀一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社